

# POLYSACCHARIDE DERIVATIVE

**Patent number:** WO0073351

**Publication date:** 2000-12-07

**Inventor:** NAGASAWA ATSUSHI (JP); KITSUKI TOMOHITO (JP); IHARA TAKESHI (JP)

**Applicant:** KAO CORP (JP); NAGASAWA ATSUSHI (JP); KITSUKI TOMOHITO (JP); IHARA TAKESHI (JP)

**Classification:**

**- international:** *A61K8/73; A61Q5/02; A61Q19/00; C08B11/00; C08B11/08; C08B11/20; C08B31/00; C08B31/08; C08B31/12; C08B37/00; A61K8/72; A61Q5/02; A61Q19/00; C08B11/00; C08B31/00; C08B37/00; (IPC1-7): C08B11/08; A61K7/00; A61K7/075; A61K7/48; A61K7/50; A61K47/36; A61K47/38; C08B31/12*

**- european:** A61K8/73; A61Q5/02; A61Q19/00; C08B11/00; C08B11/08; C08B11/20; C08B31/00; C08B31/08; C08B31/12; C08B31/12B; C08B37/00

**Application number:** WO2000JP03485 20000531

**Priority number(s):** JP19990153775 19990601

**Also published as:**

EP1191039 (A1)  
 US6541614 (B1)  
 EP1191039 (B1)  
 DE60014371T (T2)

**Cited documents:**

US4663448  
 US4096074  
 JP3291295

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO0073351

A polysaccharide derivative having a structure formed by replacing part or all of the hydrogen atoms of the hydroxyl groups in a polysaccharide or a derivative thereof with a group represented by the formula (1)  $-E<1>-(OA)n-E<2>-R$  (wherein  $E<1>$  represents a C1-6 divalent saturated hydrocarbon group optionally substituted by hydroxy or oxo;  $n$  is a number of 8 to 300;  $nA$ 's are the same or different and each represents a C1-6 divalent saturated hydrocarbon group;  $E<2>$  represents an ether bond or oxycarbonyl; and  $R$  represents C4-30 alkyl optionally substituted by hydroxy) [the hydrogen atom of the hydroxyl group in the group (A) may be replaced with a group (A)]; a thickener and an emulsifier each comprising the derivative; and an aqueous composition containing the derivative. The polysaccharide derivative has excellent handleability at low temperatures. It is useful in various toiletry as a thickener having sufficient thickening properties at high temperatures or as an emulsifier having excellent emulsifying activity serving as a stabilizer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000年12月7日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/73351 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08B 11/08, 31/12, A61K  
47/38, 47/36, 7/50, 7/075, 7/00, 7/48 640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03485 (74) 代理人: 有賀三幸, 外(ARUGA, Mitsuyuki et al.); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2000年5月31日 (31.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国(国内): JP, US.

(26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

(30) 優先権データ:  
特願平11/153775 1999年6月1日 (01.06.1999) JP

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 永澤敦志 (NAGASAWA, Atsushi) [JP/JP], 木附智人 (KITSUKI, Tomobito) [JP/JP], 井原毅 (IHARA, Takeshi) [JP/JP]; 〒



(54) Title: POLYSACCHARIDE DERIVATIVE

A1

(54) 発明の名称: 多糖誘導体

WO 00/73351

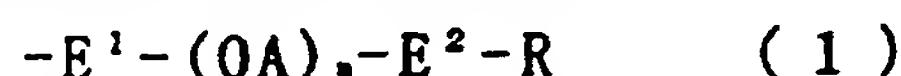
(57) Abstract: A polysaccharide derivative having a structure formed by replacing part or all of the hydrogen atoms of the hydroxyl groups in a polysaccharide or a derivative thereof with a group represented by the formula (1) -E<sup>1</sup>-(OA)<sub>n</sub>-E<sup>2</sup>-R (wherein E<sup>1</sup> represents a C<sub>1-6</sub> divalent saturated hydrocarbon group optionally substituted by hydroxy or oxo; n is a number of 8 to 300; nA's are the same or different and each represents a C<sub>1-6</sub> divalent saturated hydrocarbon group; E<sup>2</sup> represents an ether bond or oxy carbonyl; and R represents C<sub>4-30</sub> alkyl optionally substituted by hydroxy) [the hydrogen atom of the hydroxyl group in the group (A) may be replaced with a group (A)]; a thickener and an emulsifier each comprising the derivative; and an aqueous composition containing the derivative. The polysaccharide derivative has excellent handleability at low temperatures. It is useful in various toiletries as a thickener having sufficient thickening properties at high temperatures or as an emulsifier having excellent emulsifying activity serving as a stabilizer.

(続葉有)



## (57) 要約:

本発明は、多糖類又はその誘導体の水酸基のHの一部又は全てが、式(1)で表される基〔該基(A)の水酸基のHは更に基(A)で置換されていてもよい〕で置換されている多糖誘導体；これからなる増粘剤、乳化剤及びこれを含有する水性組成物に関する。



〔E<sup>1</sup>は水酸基又はオキソ基が置換してもよいC1～6の2価の飽和飽和炭化水素基を、nは8～300の数を、n個のAは同一又は異なるC1～6の2価の飽和炭化水素基を、E<sup>2</sup>はエーテル結合又はオキシカルボニル基を、Rは水酸基が置換してもよいC4～30のアルキル基を示す。〕

本発明の多糖誘導体は低温時における取り扱い性に優れ、高温時においては十分な増粘性を示す増粘剤として、また、優れた乳化作用をもつ乳化剤として、種々のトイレタリー製品の増粘剤及び安定化剤として有用である。

## 明細書

## 多糖誘導体

## 技術分野

本発明は新規な多糖誘導体、詳細には水溶性に優れ、かつ室温より高温度域で室温時よりも高粘度となる特異な増粘作用及び水中にある疎水性物質の高度な安定化作用をもつ新規多糖誘導体、その製造法及び多糖誘導体含有水性組成物に関する。

## 背景技術

化粧料、トイレタリー製品等の重要な構成成分の一つとして、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースエーテル類又はカーボポール等のポリアクリル酸系化合物が、増粘剤として広く利用されている。

しかしながら、これらの増粘剤は、高温時には、粘度が低下するというレオロジー特性を有し、そのためシャワー剤、浴用剤等として浴室内等の高温環境で使用する場合には十分な粘度が得られず、また、粘度を得るために多量に使用すると常温での保存時には粘度が増大し、容器からの取り出しが困難なことや取り扱いに不便であるという問題点があった。従って本発明は、温水中、皮膚上等での使用時など、高温時には増粘し、室温時には減粘するようなレオロジー特性を有する増粘剤を提供することを目的とする。

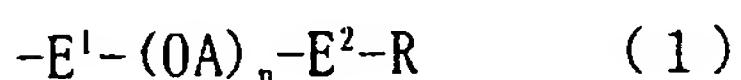
## 発明の開示

本発明者は、多糖類のヒドロキシ基の水素原子を特定のポリオキシアルキレン基を含む基で置換してなる新規な多糖誘導体が上記のような特異なレオロジー特性を有すると共に水溶性に優れ、低温時の取り扱い性が改善されると共に、温

水中、皮膚上等での使用時など、高温時には十分な増粘性が得られ、浴用剤、マッサージ化粧料、シャワー剤、スキンケア剤、毛髪洗浄料、全身洗浄剤、衣料用洗浄剤、衣料用仕上げ剤、硬質表面洗浄剤等、種々のトイレタリー製品の増粘剤及び安定化剤として極めて有用であることを見出した。

すなわち本発明は、多糖類又はその誘導体のヒドロキシ基の水素原子の一部又は全てが、次の基 (A)

(A) 下記一般式 (1) で表される基 [該置換基 (A) のヒドロキシ基の水素原子は更に置換基 (A) で置換されていてもよい]



[式中、  $E^1$  はヒドロキシ基又はオキソ基が置換していてもよい炭素数 1 ~ 6 の直鎖若しくは分岐鎖の 2 個の飽和炭化水素基を示し、  $n$  は 8 ~ 300 の数を示し、  $n$  個の  $A$  は同一又は異なって、炭素数 1 ~ 6 の直鎖若しくは分岐鎖の 2 個の飽和炭化水素基を示し、  $E^2$  はエーテル結合又はオキシカルボニル基 (-OCO- 又は -COO-) を示し、  $R$  はヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数 4 ~ 30 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す。]

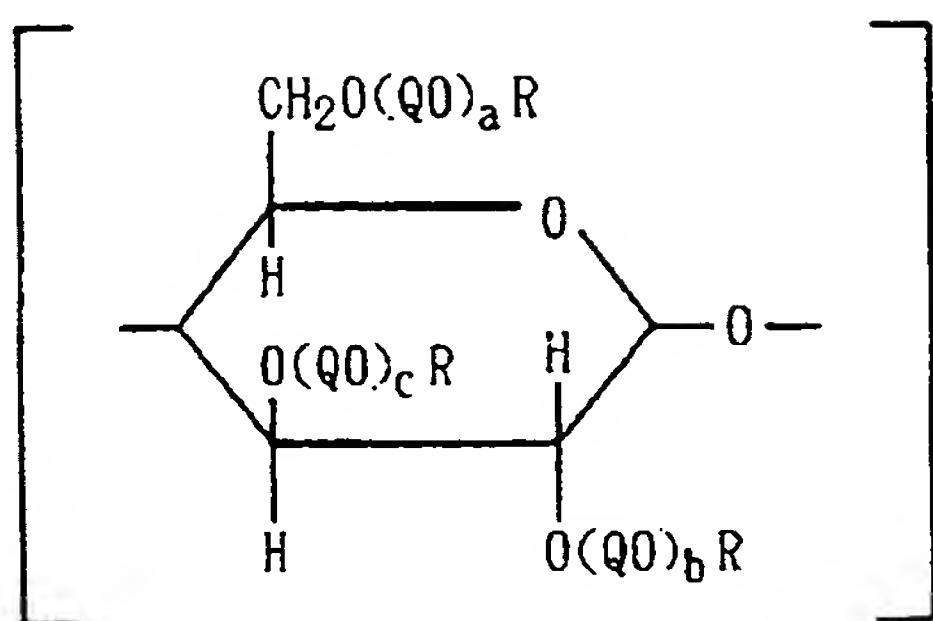
で置換されている多糖誘導体及びその製造法を提供するものである。

また、本発明は上記多糖誘導体からなる増粘剤及び乳化剤を提供するものである。

更に本発明は上記多糖誘導体を含有する水性組成物を提供するものである。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の多糖誘導体は、多糖類又はその誘導体としてセルロース類を用いた場合を例に挙げれば、その繰返し単位は次のような一般式で例示される。



[式中、Rは同一又は異なって、(1)：水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等、(2)：ポリオキシアルキレン基を含む置換基(A)、(3)：スルホアルキル基(B)、(4)：カルボキシアルキル基(C)、(5)：カチオン性置換基(D)から選ばれる基を示し、Qは同一又は異なって、炭素数2～4のアルキレン基を示し、a、b及びcは、同一又は異なって0～10の数を示す。QO基、R基、a、b及びcは、繰り返し単位内で又は繰り返し単位間で同一でも異なってもよく、また上記置換基(A)～(D)のヒドロキシ基は更に他の置換基(A)～(D)で置換されていてよい。ただし、Rとして少なくとも置換基(A)を有する。]

ポリオキシアルキレン基を含む置換基(A)の一般式(1)におけるE'としては炭素数2又は3のものが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、トリメチレン、2-ヒドロキシトリメチレン、1-ヒドロキシメチルエチレン、1-オキソエチレン、1-オキソトリメチレン、1-メチル-2-オキソエチレン等が好ましい。

一般式(1)におけるAとしては、炭素数2又は3のものが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン及びトリメチレンが好ましい。nで表される(-0A-)の重合度としては増粘効果及び乳化安定性の点から8～120、特に10～60が好ましく、n個のAは同一でも異なってもよい。ここでnは平均付加モル数の意味である。E'はエーテル結合又はオキシカルボニル基であるが、エーテル結合が好ましい。

一般式(1)におけるRとしては、炭素数5～25、特に6～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましく、また、安定性の点から、アルキル基、特に直鎖アルキル基が好ましい。具体的にはオクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イソステアリル基等が好ましい。

本発明の多糖誘導体における置換基(A)による置換度は、構成单糖残基当たり0.0001～1.0、更に0.0005～0.5、特に0.001～0.1の範囲が好ましい。

本発明の多糖誘導体は、上記置換基(A)に加え、更に以下に示す置換基(B)、(C)及び(D)から選ばれる1以上の基で置換されていてもよい。また、置換基(A)～(D)のヒドロキシ基の水素原子は、更に置換基(A)～(D)で置換されていてもよい。

(B) ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数1～5のスルホアルキル基又はその塩

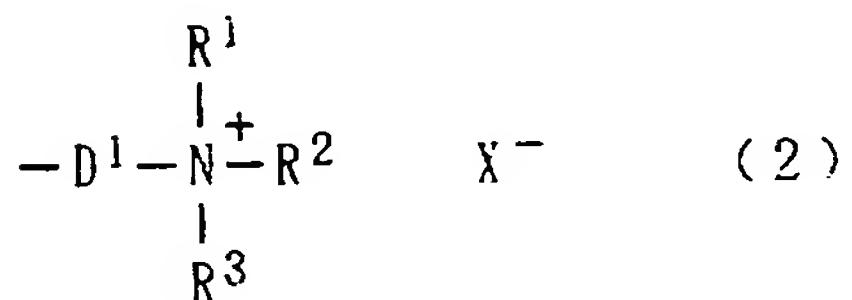
置換基(B)としては、2-スルホエチル基、3-スルホプロピル基、3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル基、2-スルホ-1-(ヒドロキシメチル)エチル基等が挙げられ、なかでも安定面や製造面より3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル基が好ましい。これら置換基(B)は、その全てあるいは一部がNa、K、Ca、Mg等の1族又は2族元素、アミン類、アンモニウム等の有機カチオンなどとの塩となっていてもよい。これら置換基(B)による置換度は、構成单糖残基当たり0～1.0、更に0～0.8、特に0～0.5の範囲が好ましい。

(C) ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数2～6のカルボキシアルキル基又はその塩

置換基(C)としては、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシブチル基、カルボキシペンチル基等が挙げられ、なかでも安定面や製造面より、カルボキシメチル基が好ましい。これら置換基(C)は、その全てあるいは一部がNa、K、Ca、Mg等の1族又は2族元素、アミ

ン、アンモニウム等の有機カチオンなどとの塩となっていてもよい。これら置換基 (C) による置換度は、構成单糖残基当たり 0~1.0、更に 0~0.8、特に 0~0.5 の範囲が好ましい。

(D) 下記一般式 (2) で表される基



[式中、D<sup>1</sup>はヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数 1~6 の直鎖若しくは分岐鎖の 2 個の飽和炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は異なって、ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数 1~3 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、X<sup>-</sup>はヒドロキシイオン、ハロゲンイオン又は有機酸イオンを示す。]

カチオン性置換基 (D) におけるD<sup>1</sup>としては、炭素数 2 又は 3 のものが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、トリメチレン、2-ヒドロキシトリメチレン、1-ヒドロキシメチルエチレン等が好ましい。

カチオン性置換基 (D) におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられ、中でもメチル基及びエチル基が好ましい。

カチオン性置換基 (D) におけるX<sup>-</sup>で表されるハロゲンイオンとしては塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等が、有機酸イオンとしては、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>等が挙げられる。X<sup>-</sup>としては、ヒドロキシイオン、塩素イオン及び臭素イオンが好ましい。

これらカチオン性置換基 (D) による置換度は、構成单糖残基当たり 0~0.5、特に 0~0.3 の範囲が好ましい。

本発明の多糖誘導体は、例えば多糖類又はその誘導体を、(a) 下記一般式 (3)



[式中、 $E^3$ は炭素数3～6のエポキシ化アルキル基、ヒドロキシ基が置換してもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のハロゲン化アルキル基、又はカルボキシ基若しくは炭素数2～6のカルボキシアルキル基若しくはそれらの誘導体を示し、n、A、 $E^2$ 及びRは前記と同じ意味を示す。]

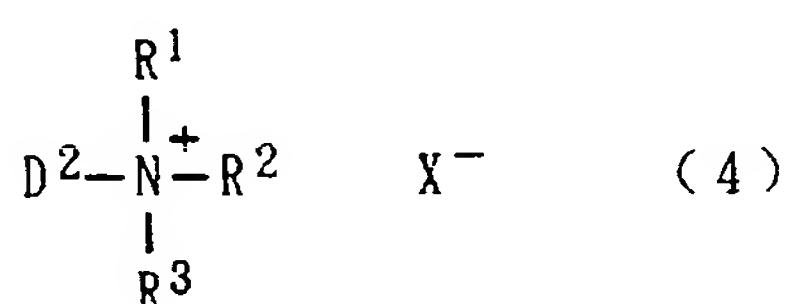
で表されるポリオキシアルキレン化剤と反応させることにより、

又は更に以下に示す(b)、(c)及び(d)

(b) ビニルスルホン酸、ヒドロキシ基が置換してもよい炭素数1～5のハロアルカンスルホン酸、炭素数2～6のエポキシ基を有するスルホン酸及びそれらの塩から選ばれるスルホン化剤

(c) ヒドロキシ基が置換してもよい炭素数2～6のハロゲン化カルボン酸及びその塩から選ばれるカルボキシ化剤

(d) 下記一般式(4)



[式中、 $D^2$ は炭素数3～6のエポキシ化アルキル基、又はヒドロキシ基が置換してもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のハロゲン化アルキル基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $X^-$ は前記と同じ意味を示す。]

で表されるカチオン化剤

から選ばれる1以上の化合物と反応させることにより、製造することができる。

すなわち、本発明の多糖誘導体は、多糖類又はその誘導体のヒドロキシ基の水素原子を全てポリオキシアルキレン化〔置換基(A)の導入〕することにより、又は当該水素原子を部分的にポリオキシアルキレン化〔置換基(A)の導入〕し、必要に応じてスルホン化〔スルホアルキル基(B)の導入〕、カルボキシ化

[カルボキシアルキル基 (C) の導入] 及びカチオン化 [カチオン性置換基 (D) の導入] することにより得られる。これらポリオキシアルキレン化反応、スルホン化反応、カルボキシ化反応及びカチオン化反応はどの順序で行ってもよく、また 2~4 の反応を同時に行うこともできるが、ポリオキシアルキレン化反応、カチオン化反応、カルボキシ化反応、スルホン化反応の順で反応を行うのが好ましい。

本発明に用いられる多糖類又はその誘導体としては、セルロース、グアーガム、スターチ、フルラン、デキストラン、フルクタン、マンナン、寒天、カラギーナン、キチン、キトサン、ペクチン、アルギン酸、ヒアルロン酸等の多糖類；これらにメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が置換した誘導体が挙げられる。これらの置換基は、構成单糖残基中に単独で又は複数の組合せで置換することができ、多糖誘導体の例としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース、ヒドロキシエチルグアーガム、ヒドロキシエチルスターチ、メチルセルロース、メチルグアーガム、メチルスターチ、エチルセルロース、エチルグアーガム、エチルスターチ、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルグアーガム、ヒドロキシプロピルスターチ、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルグアーガム、ヒドロキシエチルメチルスターチ、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルグアーガム、ヒドロキシプロピルメチルスターチ等が挙げられる。これら多糖類又はその誘導体のうち、セルロース、スターチ、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースが好ましく、特にヒドロキシエチルセルロースが好ましい。また、上記多糖誘導体の置換基は、ヒドロキシエチル基やヒドロキシプロピル基のヒドロキシ基に更に置換して、例えばポリオキシエチレン鎖等を形成することで、構成单糖残基当たり 3.0 を超える置換度も可能であり、その構成单糖残基当たりの置換度は 0.1~10.0、特に 0.5~5.0 が好ましい。また、こ

これら多糖類又はその誘導体の重量平均分子量は、1万～1000万、10万～500万、特に30万～200万の範囲が好ましい。

以下、ポリオキシアルキレン化反応、スルホン化反応、カルボキシ化反応及びカチオン化反応に分けて説明する。

#### 〈ポリオキシアルキレン化反応〉

多糖類又はその誘導体のポリオキシアルキレン化反応は、多糖類又はその誘導体を適当な溶媒に溶解又は分散させて、前記一般式（3）で表されるポリオキシアルキレン化剤（a）と反応させることにより行われる。

一般式（3）におけるE<sup>3</sup>で示される基のうち、炭素数3～6のエポキシ化アルキル基としては2, 3-エポキシプロピル基、3, 4-エポキシブチル基、4, 5-エポキシペンチル基、5, 6-エポキシヘキシル基等が挙げられる。ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のハロゲン化アルキル基としては2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、4-クロロブチル基、6-クロロヘキシル基、2-ブロモエチル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、1-ヒドロキシメチル-2-クロロエチル基等が挙げられる。また、炭素数2～6のカルボキシアルキル基としてはカルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシブチル基、カルボキシペンチル基等が挙げられ、これらカルボキシアルキル基又はカルボキシ基の誘導体としては、メチルエステル化物、エチルエステル化物、酸ハロゲン化物、トリル化物、メシリ化物、無水物等が挙げられる。E<sup>3</sup>のうち好ましいものとしては、2, 3-エポキシプロピル基；2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基；カルボキシメチル基、カルボキシエチル基及びそのメチルエステル化物又は酸ハロゲン化物等が挙げられる。

これらポリオキシアルキレン化剤（3）は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用でき、その使用量は、多糖類又はその誘導体に対する置換基（A）の所望する導入量によって適宜調整できるが、通常、多糖類又はその誘導体の構成单糖

残基当たり、0.0001～10当量、特に0.00015～5当量の範囲が好ましい。

本反応は、必要に応じてアルカリ存在下又は酸存在下で行うのが好ましく、かかるアルカリとしては1族又は2族元素の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、3級アミン等が挙げられ、なかでも水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、ピリジン等が好ましい。アルカリの使用量は、用いるポリオキシアルキレン化剤(3)に対して1.0～10モル倍量、特に1.05～5.0モル倍量の範囲が良好な結果を与える。また酸としては、鉛酸、有機酸などが挙げられ、なかでも硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等が好ましい。酸の使用量は、用いるポリオキシアルキレン化剤に対して0.01～0.5モル倍量、特に0.1～0.3モル倍量の範囲が良好な結果を与える。

溶媒としては、低級アルコール、例えばイソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等が挙げられる。また、多糖類又はその誘導体とポリオキシアルキレン化剤(3)との反応性を高める目的で、低級アルコールに対し、0.1～100重量%、更に好ましくは1～50重量%の水を加えた混合溶媒を用いてよい。

反応温度は0～150℃、特に30～100℃の範囲が好ましい。反応終了後は、酸若しくはアルカリを用いて中和することができる。酸としては、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸が、アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム等の1族又は2族元素の水酸化物が挙げられる。また、中和することなく次の反応を行ってよい。

#### 〈スルホン化反応〉

多糖類又はその誘導体のスルホン化反応は、多糖類又はその誘導体を適当な溶媒に溶解又は分散させて、スルホン化剤(b)と反応させることにより行われる。

スルホン化剤 (b) のうち、ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数 1 ~ 5 のハロアルカンスルホン酸における置換ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられ、またこれらの塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の 1 族又は 2 族元素の塩、アンモニウム塩などが挙げられる。スルホン化剤としては、ビニルスルホン酸、3-ハロー-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-ハロプロパンスルホン酸、2, 3-エポキシプロパンスルホン酸が好ましく、これらスルホン化剤は単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用でき、その使用量は、多糖類又はその誘導体へのスルホン酸基 (B) の所望する導入量によって適宜調整できるが、通常、多糖類又はその誘導体の構成单糖残基当たり、0 ~ 10 当量、特に 0 ~ 2 当量の範囲が好ましい。

スルホン化反応は、必要に応じてアルカリ存在下で行うのが好ましく、かかるアルカリとしては、1 族又は 2 族元素の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩等が挙げられ、なかでも水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が好ましい。アルカリの使用量は、用いるスルホン化剤に対して 0. 1 ~ 3. 0 モル倍量、特に 0. 5 ~ 1. 5 モル倍量が良好な結果を与える好ましい。

溶媒としては、低級アルコール、例えばイソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等が挙げられる。また、多糖類又はその誘導体とスルホン化剤との反応性を高める目的で、低級アルコールに対し、0. 1 ~ 100 重量%、更に好ましくは 1 ~ 50 重量% の水を加えた混合溶媒を用いてもよい。

反応温度は 0 ~ 150 °C、特に 30 ~ 100 °C の範囲が好ましい。反応終了後は、必要に応じて、酸を用いてアルカリを中和することができる。酸としては、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸が挙げられる。また中和するこなく次の反応を行ってもよい。

#### 〈カルボキシ化〉

多糖類又はその誘導体のカルボキシ化反応は、多糖類又はその誘導体を適当な

溶媒に溶解又は分散させて、アルカリの存在下、カルボキシ化剤 (c) と反応させることにより行われる。

カルボキシ化剤 (c) としては、具体的には、モノクロル酢酸、モノクロロ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸カリウム、モノブロモ酢酸ナトリウム、モノブロモ酢酸カリウム等が例示される。これらカルボキシ化剤 (c) は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用でき、その使用量は、多糖類又はその誘導体に対するカルボキシアルキル基 (C) の所望する導入量によって適宜調整できるが、通常、多糖類又はその誘導体の構成单糖残基当たり、0～10当量、特に0～1当量の範囲が好ましい。

本反応に用いられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。アルカリの使用量は用いるカルボキシ化剤 (c) に対して1.0～3.0モル倍量、特に1.05～2.5モル倍量が好ましい。アルカリ量が少なすぎると反応速度が低下し、多すぎると多糖類又はその誘導体の分解などが生じ易く望ましくない。

溶媒としては、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等が挙げられる。通常は、多糖類又はその誘導体とカルボキシ化剤 (c) との反応性を高める目的で、イソプロピルアルコールや*tert*-ブチルアルコールに1～50重量%の水を加えた混合溶媒が用いられる。

反応温度は0～150℃、特に30～100℃の範囲が好ましい。反応終了後は、必要に応じて、酸を用いてアルカリを中和することができる。酸としては、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸が挙げられる。また、中和することなく次の反応を行ってもよい。

#### 〈カチオン化反応〉

多糖類又はその誘導体のカチオン化反応は、多糖類又はその誘導体を適当な溶媒に溶解又は分散させて、カチオン化剤 (d) と反応させることにより行われる。

一般式(4)におけるD<sup>2</sup>で示される基のうち、炭素数3～6のエポキシ化アルキル基としては2,3-エポキシプロピル基、3,4-エポキシブチル基、4,5-エポキシペンチル基、5,6-エポキシヘキシル基等が挙げられ、ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のハロゲン化アルキル基としては2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、4-クロロブチル基、6-クロロヘキシル基、2-プロモエチル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基、1-ヒドロキシメチル-2-クロロエチル基等が挙げられる。D<sup>2</sup>のうち好ましいものとしては、2,3-エポキシプロピル基、2-クロロエチル基、3-クロロプロピル基、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル基等が挙げられる。これらカチオン化剤(d)は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用でき、その使用量は、多糖類又はその誘導体に対するカチオン性置換基(D)の所望する導入量によって適宜調整できるが、通常、多糖類又はその誘導体の構成单糖残基当たり、0～10当量、特に0～5当量の範囲が好ましい。

本反応は、必要に応じてアルカリ存在下で行うのが好ましく、かかるアルカリとしては、1族又は2族元素の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩等が挙げられ、なかでも水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が好ましい。アルカリの使用量は、用いるカチオン化剤(d)に対して1.0～3.0モル倍量、特に1.05～1.5モル倍量の範囲が良好な結果を与える。

溶媒としては、低級アルコール、例えばイソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等が挙げられる。また、多糖類又はその誘導体とカチオン化剤(d)との反応性を高める目的で、低級アルコールに対し、0.1～100重量%、更に好ましくは1～50重量%の水を加えた混合溶媒を用いてもよい。

反応温度は0～150℃、特に30～100℃の範囲が好ましい。反応終了後は、酸を用いてアルカリを中和することができる。酸としては、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸が挙げられる。また、中和することなく次の反

応を行ってもよい。

以上の各反応で得られた多糖誘導体は、続いて他の反応に用いる場合には、中和せずそのまま用いることができるほか、必要に応じろ過などにより分別したり、熱水、含水イソプロピルアルコール、含水アセトン等で洗浄して未反応の化合物 (a) 、 (b) 、 (c) 又は (d) や中和等により副生した塩類を除去して使用することもできる。なお、目的とする置換基の導入が完了した場合には、中和し、ろ過などによる分別後、必要に応じて洗浄等を行った後、乾燥して本発明の多糖誘導体を得ることができる。

かくして得られる本発明の多糖誘導体は水溶性に優れ、高温時に粘度が増大するというレオロジー特性を有することにより、低温時における取り扱い性に優れ、高温時においては十分な増粘性を示す増粘剤として、また、疎水性化合物を水中に極めて安定に存在させる優れた乳化作用をもつ乳化剤として有用である。従って、本発明の多糖誘導体を含有する水性組成物は、疎水性化合物が存在すると、多糖誘導体の乳化、分散、保護コロイド作用により疎水性化合物を極めて安定に存在せしめる。

この疎水性化合物を含有する多糖誘導体水性組成物は経日変化又は、一般的に用いられる界面活性剤の添加等により、粘度変化及び分離等外観上の変化を起こさないばかりでなく、製品を使用する時には疎水性化合物を効率良く放出することから、トイレタリーフィルにおいて極めて有用である。

疎水性化合物としては、トイレタリーフィルの機能や付加価値を高めるために配合される高級アルコール類、ステロール類、シリコーン類、フッ素系油剤、油性成分等が挙げられる。

高級アルコールとしては、例えばベンジルアルコール、イソセチルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコール、フェニルエチルアルコール、セタノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、2-オクチルドデカノール、バチルアルコール、2-ヘキシルデカ

ノール等が挙げられ、特にセタノール、ステアリルアルコールが好ましい。

また、ステロール類としては、例えばコレステロール、イソステアリン酸コレステリル、プロビタミンD<sub>3</sub>、カンベステロール、ステグマスタノール、ステグマステロール、5-ジヒドロコレステロール、 $\alpha$ -スピナステロール、パリステロール、クリオナステロール、 $\gamma$ -シトステロール、ステグマステノール、サルガステロール、アペナステロール、エルゴスタノール、シトステロール、コルビステロール、コンドリラステロール、ポリフェラステロール、ハリクロナステロール、ネオスボンゴステロール、フコステロール、アプトスタノール、エルゴスタジエノール、エルゴステロール、22-ジヒドロエルゴステロール、ブラシカステロール、24-メチレンコレステロール、5-ジヒドロエルゴステロール、デヒドロエルゴステロール、フンギステロール、コレスタノール、コプロスタノール、ジモステロール、7-ヘトコレステロール、ラトステロール、22-デヒドロコレステロール、 $\beta$ -シトステロール、コレスタトリエン-3 $\beta$ -オール、コプロスタノール、コレスタノール、エルゴステロール、7-デヒドロコレステロール、24-デヒドロコレスタジオン-3 $\beta$ -オール、エキレニン、エキリニン、エストロン、17 $\beta$ -エストラジオール、アンドロスト-4-エン-3 $\beta$ 、17 $\beta$ -ジオール、デヒドロエビアンドロステロン、アルケニルコハク酸コレステロール（特開平5-294989号公報）等が挙げられる。これらのうち、特にコレステロール、イソステアリン酸コレステリル、アルケニルコハク酸コレステリルが好ましい。

シリコーン類としては、通常トイレタリー製品に配合されるもの、例えばオクタメチルポリシロキサン、テトラデカメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンのほか、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のメチルポリシクロシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、更には、アルキル変性シリコーン、ポリエーテル・アルキル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、

フッ素変性シリコーン、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン、特開平6-72851号公報記載の変性オルガノポリシロキサン等の変性シリコーン等が挙げられる。

フッ素系油剤としては、常温で液体のパーフルオロ有機化合物であるパーフルオロポリエーテル、フッ素変性シリコーンが好ましく、例えばパーフルオロデカリン、パーフルオロアダマンタン、パーフルオロブチルテトラハイドロフラン、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロペンタン、パーフルオロデカン、パーフルオロドデカン、パーフルオロポリエーテル等が挙げられる。

また、油性成分としては、揮発性、不揮発性いずれでもよく、例えば固体状又は液体状パラフィン、ワセリン、クリスタルオイル、セレシン、オゾケライト、モンタンロウ、スクワラン、スクワレン等の炭化水素類；ユーカリ油、ハッカ油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、アボガド油、牛脂、豚脂、馬脂、卵黄油、オリーブ油、カルナウバロウ、ラノリン、ホホバ油；グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、タル酸ジエチル、乳酸ミリスチル、アジピン酸ジイソプロピル、ミリスチン酸セチル、乳酸ミリスチル、アジピン酸ジイソプロピル、ミリスチン酸セチル、乳酸セチル、1-イソステアロイル-3-ミリストイルグリセロール、2-エチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸-2-オクチルドデシル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、オレイン酸-2-オクチルドデシル、トリイソステアリン酸グリセロール、ジーパラメトキシケイヒ酸-モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル等のエステル油；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；及びローズマリー、ルイボス、ローヤルゼリー、ハマメリス等の天然精油、リグナン、ビタミンE、油溶性

ビタミンC、ビタミンA誘導体、セラミド類、セラミド類似構造物質、油溶性紫外線吸収剤、香料等の機能性油性物質等が挙げられる。

水性組成物の多糖誘導体含有量は0.01～5重量%が好ましく、0.05～2重量%がより好ましい。疎水性化合物を添加する場合には0.0001～50重量%が好ましく、0.001～30重量%がより好ましい。

本発明の多糖誘導体含有水性組成物にはトイレタリー製品に通常使用される界面活性剤、分散剤、溶剤、香料、染料、無機塩、pH調整剤等を任意に加えることができる。

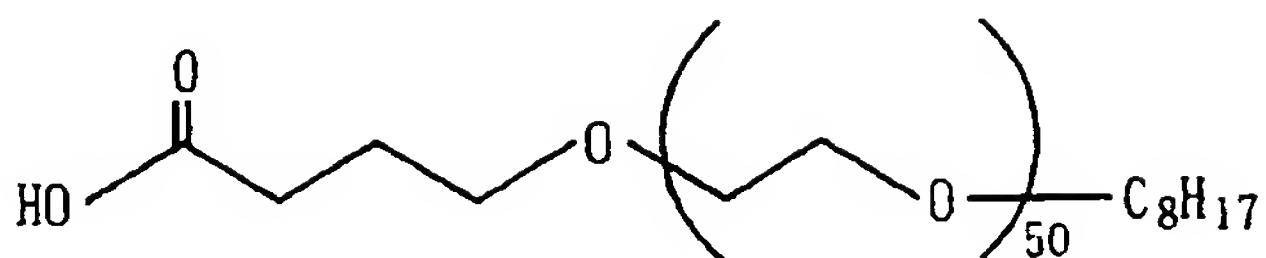
本発明の多糖誘導体及びこれを含有する水性組成物は、浴用剤、マッサージ化粧料、シャワー剤、スキンケア剤、毛髪洗浄料、全身洗浄剤、衣料用洗浄剤、衣料用仕上げ剤、硬質表面洗浄剤等、種々のトイレタリー製品に用いることができる。

## 実施例

以下の実施例において、本発明の多糖誘導体の置換基（A）の置換度は、Zeisel法〔D. G. Anderson, Anal. Chem., 43, 894(1971)〕により、スルホアルキル基（B）、カルボキシアルキル基（C）及びカチオン性置換基（D）の置換度はコロイド滴定法により求めた。なお、以下の実施例において「置換度」とは、構成单糖残基当たりの置換基の平均数を示す。

## 実施例1

重量平均分子量約80万、ヒドロキシエチル基の置換度1.8のヒドロキシエチルセルロース（HEC-QP15000H, ユニオンカーバイド社製）80g、イソプロピルアルコール640g及びp-トルエンスルホン酸2.0gを混合してスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で30分間攪拌した。この溶液に次式



で表される化合物 1.5 g を加え、80℃で8時間反応させてポリオキシアルキレン化を行った。反応終了後、反応液を48%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、反応生成物をろ別した。反応生成物を80%イソプロピルアルコール500 g で2回、イソプロピルアルコール500 g で2回洗浄し、減圧下70℃で1昼夜乾燥し、ヒドロキシエチルセルロース誘導体（本発明化合物1）73.4 gを得た。

得られたヒドロキシエチルセルロース誘導体のポリオキシアルキレン基を含む置換基の置換度は0.010であった。

## 実施例2

ばれいしょでんぶん（片山化学社製）80 g、50%イソプロピルアルコール640 g 及び48%水酸化ナトリウム水溶液5.5 g を混合してスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で30分間攪拌した。この溶液に次式



で表される化合物 19.0 g を加え、80℃で8時間反応させてポリオキシアルキレン化を行った。反応終了後、反応液を酢酸で中和し、反応生成物をろ別した。反応生成物を50%のイソプロピルアルコール500 g で2回、次いでアセトン500 g で2回洗浄し、減圧下70℃で1昼夜乾燥し、ポリオキシアルキレン化されたでんぶん誘導体（本発明化合物2）69.4 gを得た。

得られたでんぶん誘導体のポリオキシアルキレン基を含む置換基の置換度は0.005であった。

### 実施例 3

実施例 2 で得られたポリオキシアルキレン化でんぶん誘導体 20.0 g、70%イソプロピルアルコール 200 g、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム 42.6 g 及び 48% 水酸化ナトリウム水溶液 18.0 g を加え、50℃で 5 時間スルホン化を行った。反応終了後、反応液を酢酸で中和し生成物をろ別した。生成物を 70%イソプロピルアルコール 400 g で 3 回、イソプロピルアルコール 300 g で 2 回洗浄後、減圧下 70℃で 1 昼夜乾燥し、ポリオキシアルキレン化及びスルホン化されたでんぶん誘導体（本発明化合物 3）38.3 g を得た。

得られたでんぶん誘導体の 3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル基の置換度は 0.301 であった。

### 実施例 4

実施例 2 で得られたポリオキシアルキレン化でんぶん 35.5 g、70%イソプロピルアルコール 350 g 及び 48% 水酸化ナトリウム水溶液 2.4 g を混合してスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で 30 分攪拌した。反応液にモノクロロ酢酸ナトリウム 25.1 g 及び 48% 水酸化ナトリウム水溶液 18.0 g を加え、50℃で 5 時間カルボキシメチル化を行った。反応終了後、反応液を酢酸で中和し生成物をろ別した。生成物を 70%イソプロピルアルコール 400 g で 3 回、イソプロピルアルコール 300 g で 2 回洗浄後、減圧下 70℃で 1 昼夜乾燥し、ポリオキシアルキレン化及びカルボキシメチル化されたでんぶん誘導体（本発明化合物 4）33.8 g を得た。得られたでんぶん誘導体のカルボキシメチル化度は 0.48 であった。

### 実施例 5

実施例 2 で得られたポリオキシアルキレン化でんぶん 35.5 g、70%イソプロピルアルコール 350 g 及び 48% 水酸化ナトリウム水溶液 2.4 g を混合してスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で 30 分攪拌した。反応液に 60%

(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド水溶液7.0 g及び4.8%水酸化ナトリウム水溶液2.0 gを加え、50℃で1時間カチオン化を行った。反応終了後、反応液を酢酸で中和し生成物をろ別した。生成物を70%イソプロピルアルコール400 gで3回、イソプロピルアルコール300 gで2回洗浄後、減圧下70℃で1昼夜乾燥し、ポリオキシアルキレン化及びカチオン化されたでんぶん誘導体（本発明化合物5）34.2 gを得た。得られたでんぶん誘導体のカチオン化度は0.10であった。

#### 実施例6

重量平均分子量150万、ヒドロキシエチル基の置換度1.8のヒドロキシエチルセルロース（HEC-QP100MH、ユニオンカーバイド社製）80 g、80%イソプロピルアルコール640 g及び4.8%水酸化ナトリウム水溶液5.34 gを混合してスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で30分間攪拌した。この溶液に次式



で表される化合物12.78 gを加え、80℃で8時間反応させてポリオキシアルキレン化を行った。反応終了後、反応液を酢酸で中和し、反応生成物をろ別した。反応生成物をイソプロピルアルコール500 gで2回、減圧下60℃で1昼夜乾燥し、ポリオキシアルキレン化されたヒドロキシエチルセルロース誘導体（本発明化合物6）72.0 gを得た。

得られたヒドロキシエチルセルロース誘導体のポリオキシアルキレン基を含む置換基の置換度は0.004であった。

#### 実施例7

重量平均分子量150万、ヒドロキシエチル基の置換度1.8のヒドロキシエ

チルセルロース (HEC-QP 100MH, ユニオンカーバイド社製) 80 g, 80%イソプロピルアルコール 640 g 及び 48%水酸化ナトリウム水溶液 5. 34 g を混合してスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で 30 分間攪拌した。この溶液に次式



で表される化合物 21. 7 g を加え、80°Cで 8 時間反応させてポリオキシアルキレン化を行った。反応終了後、反応液を酢酸で中和し、反応生成物をろ別した。反応生成物をイソプロピルアルコール 500 g で 2 回洗浄し、減圧下 60°C で 1 昼夜乾燥し、ポリオキシアルキレン化されたヒドロキシエチルセルロース誘導体 (本発明化合物 7) 74.0 g を得た。

得られたヒドロキシエチルセルロース誘導体のポリオキシアルキレン基を含む置換基の置換度は 0.004 であった。

#### 実施例 8

重量平均分子量 80 万、ヒドロキシエチル基の置換度 1.8 のヒドロキシエチルセルロース (HEC-QP 15000H, ユニオンカーバイド社製) 80 g, 80%イソプロピルアルコール 640 g 及び 48%水酸化ナトリウム水溶液 5. 34 g を混合してスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で 30 分間攪拌した。この溶液に次式



で表される化合物 1 3. 7 g を加え、80℃で8時間反応させてポリオキシアルキレン化を行った。反応終了後、反応液を酢酸で中和し、反応生成物をろ別した。反応生成物をイソプロピルアルコール 500 g で2回洗浄し、減圧下 60℃ で1昼夜乾燥し、ポリオキシアルキレン化されたヒドロキシエチルセルロース誘導体（本発明化合物 8）69.0 g を得た。

得られたヒドロキシエチルセルロース誘導体のポリオキシアルキレン基を含む置換基の置換度は 0.003 であった。

#### 比較例 1

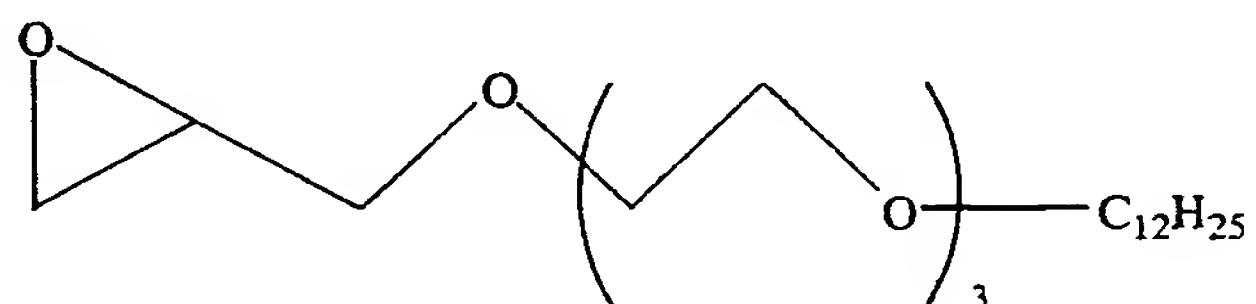
重量平均分子量約 80 万、ヒドロキシエチル基の置換度 1.8 のヒドロキシエチルセルロース（HEC-QP15000H, ユニオンカーバイド社製）をそのまま用いて比較化合物 1 とした。

#### 比較例 2

重量平均分子量約 30 万、メトキシ基の置換度 1.8 のメチルセルロース（SM-1500, 信越化学工業社製）をそのまま用いて比較化合物 2 とした。

#### 比較例 3

重量平均分子量 150 万、ヒドロキシエチル基の置換度 1.8 のヒドロキシエチルセルロース（HEC-QP100MH, ユニオンカーバイド社製）80 g、80%イソプロピルアルコール 640 g 及び 48% 水酸化ナトリウム水溶液 5.34 g を混合してスラリー液を調製し、窒素雰囲気下室温で 30 分間攪拌した。この溶液に次式



で表される化合物 4. 8 g を加え、80℃で8時間反応させてポリオキシアルキレン化を行った。反応終了後、反応液を酢酸で中和し、反応生成物をろ別した。

反応生成物をイソプロピルアルコール 500 g で 2 回洗浄し、減圧下 60 °C で 1 昼夜乾燥し、ポリオキシアルキレン化されたヒドロキシエチルセルロース誘導体（比較化合物 3）72.3 g を得た。

得られたヒドロキシエチルセルロース誘導体のポリオキシアルキレン基を含む置換基の置換度は 0.004 であった。

### 試験例 1 増粘性試験

本発明化合物 1.0 g 及び比較化合物 4.0 g をそれぞれ 200 mL のイオン交換水に攪拌溶解し、室温で 1 昼夜放置後、各水溶液の粘度を水温 10 °C と 60 °C で測定した。なお、粘度はブルックフィールド粘度計（12 rpm）を用いて測定した。その結果を表 1 に示す。

表 1

	水溶液粘度 (mPa · s)	
	10 °C	60 °C
本発明化合物 1	420	2300
本発明化合物 2	6500	12000
本発明化合物 3	6000	10500
本発明化合物 4	5400	9300
本発明化合物 5	6300	9800
比較化合物 1	20000	1600
比較化合物 2	2500	400

本発明の多糖誘導体は、透明性の高い水溶液を与えると共に、表 1 から明らかなように高温時に優れた増粘性を有するものであった。

### 試験例 2 乳化安定性試験

多糖誘導体及び油剤の分散溶液、又は多糖誘導体、グリセリン及び油剤の分散溶液に攪拌しながらイオン交換水を徐々に添加することによって水性組成物を調

製した。

界面活性剤を配合した水性組成物の場合は上記分散溶液を調製した後に界面活性剤を添加することによって調製した。

得られた水性組成物を室温及び40℃で1ヶ月保存し、安定性（分離の有無）を評価した。その結果を表2に示す。

表2

(重量%)

	本発明品								比較品			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
本発明化合物6	0.5	0.5	0.5	0.5								
本発明化合物7					0.5	0.5	0.5	0.5				
比較化合物3											0.5	0.5
8.6%グリセリン	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
シリコーンオイル (KF96A 6CS, 信越シリコーン (株) 製)					5	5	5	5	5	5	5	5
スクラン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ヒマワリ油 ミリスチン酸イソステアリン酸グ リセロール					5	5	5	5				
ラウリン酸カリウム	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ポリオキシチレンラウリル硫酸 エステル												
イオン交換水	パラジス											
安定性(室温, 一ヶ月)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
安定性(40°C, 一ヶ月)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表2より、本発明の多糖誘導体は疎水性化合物を良好に乳化し、得られた水性組成物の安定性は良好である。また、界面活性剤の存在によってもその安定性は損なわれることはないことがわかる。

### 実施例8 浴用剤

表3の各成分をヘンシェルミキサーで均一に混合し、粉末型浴用剤を得た。

表3

成 分	配合量 (重量%)
本発明化合物1	90
炭酸水素ナトリウム	8
ポリエチレングリコール6000 (粉末)	1.9
色素	0.1

得られた粉末型浴用剤200gを180Lの浴水に溶解したところ、水温40℃において浴水粘度は160mPa·sであった。また水温が25℃に下がったとき、浴水粘度は20mPa·sであり、良好に排水することができた。更に、この浴水は全自动洗濯機での洗濯用水としても問題なく使用できた。

### 実施例9

本発明化合物6を用い、以下に示す組成のシャンプーを製造した。

(組成)	(重量%)
ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル	15.0
パルミチン酸イソプロピル	5.0
本発明化合物6	0.5
ラウロイルジエタノールアミド	3.0
ラウリルジメチルアミンオキシド	0.5
ヒドロキシエチルセルロース (ダイセン社製)	0.1
安息香酸ナトリウム	0.3
色素	適量

香料	適量
クエン酸	適量
水	<u>バランス</u>
計	100.0

## 比較例 4

実施例 9において、本発明化合物 6 を用いずにシャンプーを製造した。

実施例 9 のシャンプーは、比較例 4 に比べて起泡性、洗浄性に優れており、すすぎ時、乾燥後の感触も優れていた。

## 実施例 10

本発明の化合物 7 を用い、以下に示す組成のボディシャンプーを製造した。

(組成)	(重量%)
モノラウリルfosフェートカリウム塩	15.0
トリイソステアリン酸グリセロール	5.0
本発明化合物 7	0.5
ポリオキシエチレン(E03)ラウリルグルコシド	5.0
ラウリルジメチルアミノオキシド	3.0
グリセリン	4.0
ショ糖脂肪酸エステル	1.0
メチルパラベン	0.3
色素	適量
香料	適量
クエン酸	適量
水	<u>バランス</u>
計	100.0

## 比較例 5

実施例 10において、本発明化合物 7 を用いずにボディシャンプーを製造し

た。

実施例 10 のボディシャンプーは、比較例 5 に比べて起泡性、洗浄性に優れており、洗い上がり後の感触もしっとりとして良好であった。

### 実施例 11 乳液

以下の処方で本発明化合物 7 を用いて乳液を調製した。この乳液は比較例 6 に比べて安定性に優れ、使用感もべたつかず良好なものであった。

(組成)	(重量%)
スクワラン	5.0
オリーブ油	8.0
ホホバ油	1.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(10EO)	1.0
モノステアリン酸ソルビタン	1.0
本発明化合物 7	0.5
ブチルパラベン	0.1
メチルパラベン	0.1
エタノール	5.0
グリセリン	3.0
香料	0.05
水	バランス

### 比較例 6

実施例 11において、本発明化合物 7 を用いずに乳液を処方した。

### 実施例 12 化粧水

以下の処方で、本発明化合物 7 を用いて化粧水を調製した。この化粧水は比較例 7 に比べて安定で、使用感も良好なものであった。

(組成)	(重量%)
エタノール	5.0

グリセリン	3. 0
ポリエチレングリコール1500	4. 0
ポリオキシエチレンオレイルエーテル(20E0)	0. 3
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油(30E0)	0. 2
本発明化合物7の多糖誘導体	0. 15
p-フェノールスルホン酸亜鉛	0. 2
水	バランス

## 比較例7

実施例12において、本発明化合物7を用いずに化粧水を処方した。

## 実施例13 衣料用柔軟剤

本発明化合物7を用いて、以下の処方で衣料用柔軟剤を調製した。この衣料用柔軟剤は比較例8に比較して、安定性に優れ風合いも優れている。また、乾燥後の衣類から感じられる香料の匂いも強かった。

(組成)	(重量%)
ジオレオイルエチルジメチルアンモニウムクロリド	15. 0
本発明化合物8	0. 5
アミノ変性シリコーン	5. 0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル( $m=21$ )	2. 0
グリセリン	1. 0
塩化カルシウム	適量
香料	0. 3
水	バランス

## 比較例8

実施例13において、本発明化合物7を用いずに衣料用柔軟剤を処方した。

## 実施例14 衣料用液体洗浄剤

本発明化合物7を用いて以下の処方で衣料用液体洗浄剤を調製した。この洗剤

は比較例9に比べて洗浄力及び安定性に優れ、乾燥後の衣料の風合いも良好であった。

(組成)	(重量%)
非イオン界面活性剤 (C <sub>10~14</sub> の一級アルコールにEO平均5モル、PO平均2モル、EO平均5モルをブロック付加したもの)	5.0
非イオン界面活性剤 (C <sub>10~14</sub> の二級アルコールEO平均8モル、PO平均1モルをブロック付加したもの)	3.0
L A S - S 剤	1.5
C <sub>12~14</sub> 脂肪酸Na塩	1.0
本発明化合物7	0.5
アミノ変性シリコーン	5.0
ポリエチレングリコールフェニルエーテル	5.0
ジエタノールアミン	8.0
プロピレングリコール	6.0
エタノール	2.0
亜硫酸Na	0.3
香料	適量
NaOH	原液pHを10.5とする量
水	バランス
計	100.0

### 比較例9

実施例13において、本発明化合物7を用いずに衣料用液体洗浄剤を処方した。

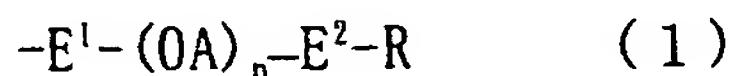
### 産業上の利用可能性

本発明の多糖誘導体は水溶性に優れ、高温時に粘度が増大するというレオロジー特性を有することにより、低温時における取り扱い性に優れ、高温時においては十分な増粘性を示す増粘剤として、また、疎水性化合物を水中に極めて安定に存在させる優れた乳化作用をもつ乳化剤として、粘稠浴用剤、マッサージ化粧料、シャワー剤、スキンケア剤、毛髪洗浄料、全身洗浄剤、衣料用洗浄剤、衣料用仕上げ剤、硬質表面洗浄剤等、種々のトイレタリー製品の増粘剤及び安定化剤として極めて有用である。

## 請求の範囲

1. 多糖類又はその誘導体のヒドロキシ基の水素原子の一部又は全てが、次の基 (A)

(A) 下記一般式 (1) で表される基〔該置換基 (A) のヒドロキシ基の水素原子は更に置換基 (A) で置換されていてもよい〕



〔式中、  $E^1$  はヒドロキシ基又はオキソ基が置換していてもよい炭素数 1 ~ 6 の直鎖若しくは分岐鎖の 2 倍の飽和炭化水素基を示し、  $n$  は 8 ~ 300 の数を示し、  $n$  個の A は同一又は異なって、炭素数 1 ~ 6 の直鎖若しくは分岐鎖の 2 倍の飽和炭化水素基を示し、  $E^2$  はエーテル結合又はオキシカルボニル基 (-OOC- 又は -COO-) を示し、 R はヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数 4 ~ 30 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示す。〕

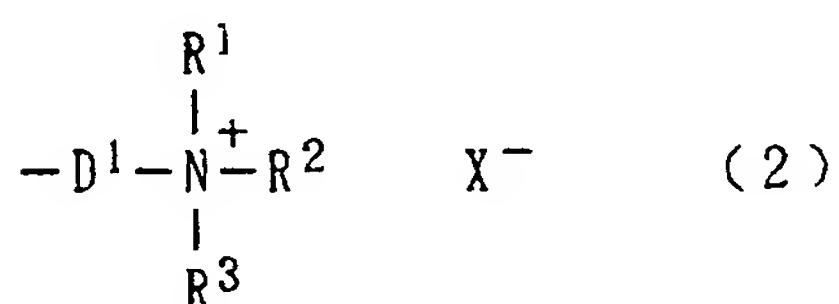
で置換されている多糖誘導体。

2. 請求項 1 記載の多糖誘導体のヒドロキシ基の水素原子の一部又は全てが、次の基 (B)、(C) 及び (D)

(B) ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数 1 ~ 5 のスルホアルキル基又はその塩

(C) ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数 2 ~ 6 のカルボキシアルキル基又はその塩

(D) 下記一般式 (2) で表される基



〔式中、  $D^1$  はヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数 1 ~ 6 の直鎖若しくは

分岐鎖の2価の飽和炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は異なって、ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、X<sup>-</sup>はヒドロキシイオン、ハロゲンイオン又は有機酸イオンを示す。)から選ばれる1以上の基〔これらの基のヒドロキシ基の水素原子は更に基(A)、(B)、(C)又は(D)で置換されていてもよい〕で置換されている多糖誘導体。

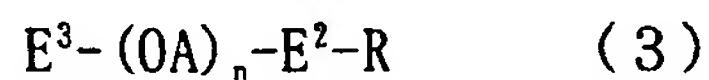
3. 多糖類又はその誘導体を、(a) 下記一般式(3)



〔式中、E<sup>3</sup>は炭素数3～6のエポキシ化アルキル基、ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のハロゲン化アルキル基、又はカルボキシ基若しくは炭素数2～6のカルボキシアルキル基若しくはそれらの誘導体を示し、nは8～300の数を示し、n個のAは同一又は異なって、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖の2価の飽和炭化水素基を示し、E<sup>2</sup>はエーテル結合又はオキシカルボニル基(-OCO-又は-COO-)を示し、Rはヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数4～30の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す。〕で表されるポリオキシアルキレン化剤と反応させる請求項1記載の多糖誘導体の製造法。

4. 多糖類又はその誘導体を、下記(a)、並びに以下に示す(b)、(c)及び(d)から選ばれる1以上の化合物と反応させる請求項2記載の多糖誘導体の製造法。

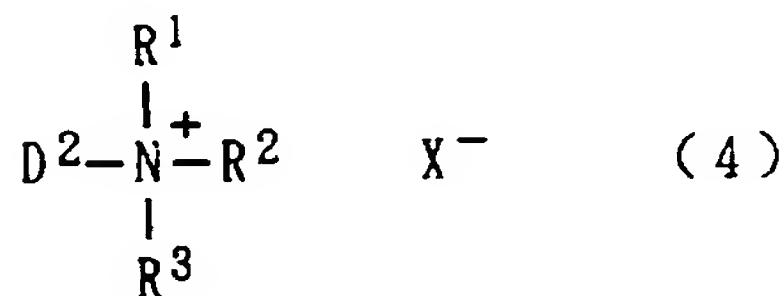
(a) 下記一般式(3)



〔式中、E<sup>3</sup>は炭素数3～6のエポキシ化アルキル基、ヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のハロゲン化アルキル基、又はカルボキシ基若しくは炭素数2～6のカルボキシアルキル基若しくはそれらの誘導体を示し、nは8～300の数を示し、n個のAは同一又は異なって、炭素数1

～6の直鎖若しくは分岐鎖の2価の飽和炭化水素基を示し、E<sup>1</sup>はエーテル結合又はオキシカルボニル基(-OCO-又は-COO-)を示し、Rはヒドロキシ基が置換していくてもよい炭素数4～30の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を示す。]で表されるポリオキシアルキレン化剤

- (b) ビニルスルホン酸、ヒドロキシ基が置換していくてもよい炭素数1～5のハロアルカンスルホン酸、炭素数2～6のエポキシ基を有するスルホン酸及びそれらの塩から選ばれるスルホン化剤
- (c) ヒドロキシ基が置換していくてもよい炭素数2～6のハロゲン化カルボン酸及びその塩から選ばれるカルボキシ化剤
- (d) 下記一般式(4)



[式中、D<sup>2</sup>は炭素数3～6のエポキシ化アルキル基、又はヒドロキシ基が置換していくてもよい炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のハロゲン化アルキル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は異なってヒドロキシ基が置換していくてもよい炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、X<sup>-</sup>はヒドロキシイオン、ハロゲンイオン又は有機酸イオンを示す。]

で表されるカチオン化剤

5. 請求項1又は2記載の多糖誘導体からなる増粘剤。
6. 請求項1又は2記載の多糖誘導体からなる乳化剤。
7. 請求項1又は2記載の多糖誘導体を含有する水性組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03485

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08B11/08, C08B31/12, A61K47/38, A61K47/36, A61K7/50, A61K7/075, A61K7/00, 161K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08B11/08, C08B31/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 4663448, A (National Starch and Chemical Corporation), 05 May, 1987 (05.05.87), & JP, 63-230702, A	1-7
A	US, 4096074, A (Mobil Oil Corporation), 20 June, 1978, (20.06.78) (Family: none)	1-7
A	JP, 3-291295, A (Kao Corporation), 20 December, 1991 (20.12.91) (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 19 June, 2000 (19.06.00)

Date of mailing of the international search report  
 27 June, 2000 (27.06.00)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08B11/08, C08B31/12, A61K47/38, A61K47/36, A61K7/50, A61K7/075, A61K7/00, A61K7/48

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08B11/08, C08B31/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	U.S. 4 663 448, A (National Starch and Chemical Corporation) , 05.5月.1987(05.05.87) & J.P. 63-230702, A	1-7
A	U.S. 4 096 074, A (Mobil Oil Corporation) , 20.06月.1978(20.06.78)、(ファミリーなし)	1-7
A	J.P. 3-291295, A (花王株式会社) , 20.12月.1991(20.12.90)、(ファミリーなし)	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

19.06.00

## 国際調査報告の発送日

27.06.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

弘實 謙二

4 P 7433

電話番号 03-3581-1101 内線 3492